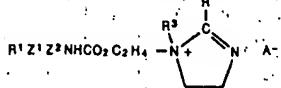


cation-exchanger, 21.6 parts of which was mixed with 52% (EtO)Si-_nSi(OH)₂O 54.1, LS 5 (powd. Zn) 22.7, and BaSO₄ 1.6 parts. Sandblasted steel plate was spray coated with the compn. and dried 7 days at 20° and 75% humidity to form a primer coat with good alkyd resin topcoat adhesion and corrosion resistance in a salt-water spray test. A primer prep'd. similarly without the cation exchanger showed poor topcoat adhesion.

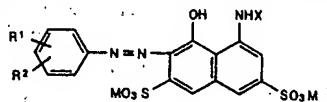
112: 218867r Quaternized oligourethanes as semipolar dispersants for pigment bases. Kveglis, Albert A.; Gruben; Arnold H. (Sun Chemical Corp.). Eur. Pat. Appl. EP 341,053 (Cl. C07D233/14), 08 Nov 1989; US Appl. 190,623, 05 May 1988; 9 pp. The imidazolium



(R₁) = C₁₁₋₁₇-(cyclo)alkyl, alkenyl, alkynyl; R¹ = rosin ester of hydroxyalkanic acid when Z¹ = CONH or C₃₋₁₈-(cyclo)alkyl, alkyl, aralkyl, alkyl, R⁴(OCH₂CHY)_m (R⁴ = C₁₋₆ alkyl, Y = M, Me, Cl, CF₃, n = 1-20); when Z¹ = CO₂NH; Z² = C₆₋₁₄-(cyclo)alkyl, aryl, alkyl, alkynyl; R³ = H, alkyl; A = R₃OSO₃, Cl, Br, I, NO₃, R³⁻ⁿH_nPO₄, NSO₃ (R³ = aryl, Me, CF₃; n = 0-3)) are prep'd. by reaxtion of hydroxyalkanates with hydroxylimidazolines and C₄₋₁₄ polyisocyanates, and quaternizing, or of C₃₋₁₈ alcs. with hydroxylimidazolines and polyisocyanates and quaternizing. Esterifying tall-oil rosin with 1-hydroxystearic acid, reaction with 1-hydroxyethyl-2-heptadecenoate-imidazoline, and TDI, and quaternizing with Et₂SO₄ gave a product which dispersed various pigments well.

112: 218868s Production of highly concentrated pigment suspensions using anionic polyelectrolytes and bentonite. Tret'yakova, V. V.; Feslenko, V. V.; Lapin, V. V.; Bondarev, A. I.; Paderin, V. V. (Central Scientific-Research Institute of Paper) U.S.S.R. SU 151,1263 (Cl. C09C1/42), 30 Sep 1989; Appl. 4,350,666, 28 Dec 1987; From: Otkrytiya, Izobret. 1989, (36), 118. Highly concd. suspensions are produced by intensively mixing a 0.5-2% aq. anionic polyelectrolyte soln., a 0.5-5% aq. bentonite suspension, and an inorganic pigment. The viscosity of the soln. is decreased by first adding the pigment to the aq. soln. of the polyelectrolyte and then adding the bentonite suspension to the resulting mixt. Typical pigments are CaCO₃ and (10-80):(20-90) CaCO₃-kaolin mixts., and typical anionic polyelectrolytes are salts of maleic anhydride-styrene copolymer or (METH)hexyl, or heptyl ester.

112: 218869t Azo dye-containing jet-printing inks with magenta colors. Shiota, Katsuhiro; Nishiwaki, Osamu; Iwata, Kazuo; Tachihara, Shinichi (Canon K. K.) Eur. Pat. Appl. EP 345,763 (Cl. C09D11/00), 13 Dec 1989; JP Appl. 88/138,555, 07 Jun 1988; From: The inks contain I (R¹, R² = substituents; X = org. acid



indicates M = alkali metal element, NH₄, org. amine) and dyes selected from: C.I. Acid Red 131, C.I. Acid Red 274; C.I. Direct Red 215 and C.I. Direct Red 91. Printing with an ink of I (R¹ = Me at para position to the azo group; R² = H, X = PhCO, M = Na) 0.4, NaAcid Red: 131, 1.6, diethylene glycol: 13, ethylene glycol: 5, and H₂O: 80 parts gave a bright magenta print showing good light (20 h under Atlas Xenon Fadeometer) and water resistance (5 min).

112: 218870m Metallic pigment composition for electrocoating performance. Kuwajima, Teruki; Nagahata, Satoshi; Kanakura, Akira (Nippon Paint Co., Ltd.) Eur. Pat. Appl. EP 347,930 (Cl. C09D11/00), 27 Dec 1989; JP Appl. 88/157,651, 24 Jun 1988; 7 pp. Water-based coatings contain metallic pigments treated with a phosphite R¹OP(O)(OR²)[(CH₂)_nNHR³] (R¹⁻³ = H, C₁₋₂ alkyl, halogen substituted C₁₋₂ alkyl, aryl, cycloalkyl, alkenyl, and alkenol; n = 2-4) and phosphobetaine R¹OP(O)(O)[(CH₂)_nN⁺R⁶R⁷] (R⁴⁻⁷ = R¹⁻⁴, n = 2-4) to prevent the release of H (g) by the interaction of metal and H₂O. Dropwise adding 117 parts bis(chloroethyl)benzylphosphonate over 30 min to a soln. of 93 parts laurylamine and 93 parts HOCH₂CH₂OH heated to 80°, heating for 3 h, cooling, adding 300 parts 10% NaOH, hydrolyzing at 100° for 2 h, and working up gave laurylaminooethylphosphonic acid 2-chloroethyl ester (I). An acrylic varnish (OH value 70, acid value 58) (140) was mixed with Gymbel 30330 and Al pigment treated with I 10 parts, electrodeposited onto coated degreased polished steel to 20 μ thickness, coated with clear acrylic varnish, and baked at 150° for 20 min to form a test panel with good cross-cut adhesion and water resistance (60° H₂O, 10 days).

112: 218871n Waterborne coating compositions with pigment pastes containing crosslinked resin particles with surface ionic groups. Tobinaga, Kenshiro; Sakamoto, Hiroyuki; Tsushima, Hiroshi; Tsuchiya, Yasuyuki (Nippon Paint Co., Ltd.) Eur. Pat. Appl. EP 350,861 (Cl. C09D5/02), 17 Jan 1990; JP Appl. 88/172,454, 11 Jul 1988; 12 pp. The title coating compns. have no pigment dispersion. Thus, adding an emulsion contg. aminated polybutadiene (I) 100, Tamanol 722 (phenolic resol) 33.3, HOAc 2.8, Mn(OAc)₂·H₂O 0.2, Mn(OAc)₂·H₂O 0.45, and water 363 parts to THF, dropping THF in vacuc with addn. of water, heating the emulsion 7 min at 55°, and grinding 400 parts this crosslinked resin dispersion in carbon black 3, basic Pb silicate 11, calcined kaolin 68, and TiO₂ 1 part gave a 35% paste (particle size ≤ 10 μm) which was used in a cationic electrophoretic coating.

112: 218872p Metal complexes of pyranone azine derivatives as pigments. Rolf, Meinhard; Kaletta, Bernd (Bayer A.-G.) Ger. Offen. DE 3,824,454 (Cl. C09B17/00), 04 Jan 1990; DE Appl. 3,822,491, 02 Jul 1988; 21 pp. Metal complexes of the azines I [R =

H, org. group; R¹ = H, org. group; R² = org. group (or R¹ and R² can form a ring); R¹ and R² bear a metal salt-forming group] are useful as pigments. Stirring 5.2 g 3-[cyano(phenylcarbamoyl)methylene]-1-*β*-hydrazinoisoindole, 4 g 3-(aminomethylene)-4-hydroxy-6-methyl-2-pyranone, HC(OMe)₃, and PhNH₂, and 4.3 g Ni(OAc)₂ in 100 mL DMF for 1 h at 110° gave 6 g reddish-yellow Ni salt of the corresponding azine, with UV absorption max. at 482 and 514 nm (extinction coeff. 32,000 and 24,500, resp.).

112: 218873s Pigments for anticorrosive coatings for steel materials. Sugishima, Masami; Onishi, Kazuhiko; Miyata, Nobuyoshi; Wakamatsu, Tomio; Mukohara, Fuminori; Kurisu, Takao (Kansai Paint Co., Ltd.; Kawasaki Steel Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,313,571 [89,313,571] (Cl. C09C3/06), 19 Dec 1989; Appl. 88/141,640, 10 Jun 1988; 8 pp. The title pigments preventing steel material failure due to hydrogen release from corrosion process consist of Al₂O₃, SiO₂ and/or MgO substrate particles coated with 1-50% (as V₂O₅) V oxides and/or 1-50% (as MoO₃) Mo oxides. Thus, kneading powd. mol. sieve 4 A (79.5, V oxalate 17.0, and H₂O 100 parts, drying, pulverizing, and baking at 500° for 3 h produced a pigment coated with 5% V₂O₅. A coating (80 μm) contg. 100 parts Epomarine FW Grey and 100 parts this pigment on a tinplated Ni-coated steel plate showed a retardant time for H₂S penetration 5 days and 121 days for H penetration through the steel, vs. 10 h and 20 days, resp., without V₂O₅.

112: 218874r Colored ultraviolet radiation-absorbing pigments. Tada, Hiroaki; Miyata, Kunio; Kawahara, Hideo (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,08,260 [90 08,260] (Cl. C09C3/08), 11 Jan 1990; Appl. 88/159,624, 28 Jun 1988; 3 pp. Semiconductor granules having diam. < 0.1 μm are coated with 5-30 nm cyano-Fe complexed to prep. pigments. Thus, titania granules were deposited with Prussian Blue, dispersed (11.9%) in a photocurable monomer, sandwiched between two glass plates, and irradiated to give a laminate which almost completely absorbed light at < 400 nm.

112: 218875s Storage-stable pigment pastes for polyurethanes. Hamada, Sumiro; Ueno, Tatsuyuki (Sumika Color Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,20,571 [90 20,571] (Cl. C09C3/08), 24 Jan 1990; Appl. 88/171,375, 08 Jul 1988; 6 pp. The title pastes comprise 5-70 parts pigments and 30-95 parts OH-terminated prepolymers prep'd. from polyether polyols (A) with mol. wt. (M) 300-6000, 0.5-5% (based on A) polyols (B) with M ≤ 300, polyisocyanates (C) with NCO/OH (of A) ≤ 0.05 and NCO/OH (of B) 0.25-0.8, and 0.02-0.21 (based on A) H₂O. Thus, A (M/450)OH value 70) 600, ethylene glycol (I) 9.8, H₂O 1.1, and 31% NCO-contg. modified polymeric MDI 32.5 g were stirred at 90° for 3 h to give a prepolymer contg. 4.2 g unreacted I, which was mixed with 20 g Monarch 880 to give a paste showing viscosity 1.44 × 10⁴ cP initially and 1.6 × 10⁴ cP after 1 mo.

112: 218876t Photocatalytic plating process. Tada, Hiroaki; Miyata, Kunio; Kawahara, Hideo (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,08,371 [90 08,371] (Cl. C23C18/14), 11 Jan 1990; Appl. 88/159,623, 28 Jun 1988; 3 pp. Substrates having semiconductive surfaces in plating solns. are irradiated with light to deposit coating materials. Thus, 5 mL 0.02 mol/L ferric chloride, 5 mL 0.02 mol/L K ferricyanide, 100 mg titania-coated mica were mixed, degassed, and irradiated with high-pressure mercury lamps to form a Prussian blue coating on titania.

112: 218877u Aqueous storage-stable dispersants-inorganic materials for steel reinforcing bars. Morita, Hiroshi; Hirota, Hidekazu; Ishizaki, Yasuo (Lion Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,164,747 [89,164,747] (Cl. C04B24/24), 28 Jun 1989; Appl. 87/323,275, 21 Dec 1987; 22 pp. The title dispersants with av. diam. (D) ≤ 100 nm and zeta elec. potential (P_z) ≤ -30 mV contain filled crosslinkable polymers with high glass transition temp. for improving strength, anticorrosiveness, and adhesion of steel reinforcing bars. Polym. Et acrylate, Me methacrylate, and N-methylolacrylamide in the presence of ammonium stearyl-2-hydroxy-3-allyloxy-1-propylsuccinate sulfonate 4.0, dispersants 99.5±0.5% xylenesulfonate-Na C₁₀₋₁₄ alkylbenzenesulfonate 2.0, and polyoxyethylene p,p'-isopropylidenediphenyl ether dimethacrylate 2.0 parts and 9.0 × 10⁻³ mol/L 2,2-azobis(N,N-dimethylisobutyramidine) hydrochloride at 60° gave an emulsion with D 41 nm and P_z -60 mV which formed a film (on glass plate) with good mech. strength and water resistance. A mortar compn. contg. the emulsion was hardened to give a product with good abrasion, acid, seawater, and solvent resistance.

112: 218878v Polymerizable melts free of solvents and monomers for deposition of protective coatings with barrier properties. Hinterwaldner, Rudolf; Bolte, Georg (Schimalbach-Lubeca A.-G.) Ger. Offen. DE 3,814,111 (Cl. C09D3/66), 09 Nov 1989; Appl. 26 Apr 1988; 10 pp. The title coating compns. useful in packaging, contain curable, hydroxylated polymers with mol. wt. 1000-500,000 and glass temp. (T_g) ≥ 20° and/or curable polyesters (mol. wt. 800-50,000) (T_f ≥ 50°) and/or other curable functional polymers (mol. wt. 400-10,000) functionalized with the oligomers CH₂CRCO₂= (CH₂CHRCO₂)_nH (R = H, CN; halogen; alkyl; m = 1-5). A mixt. of

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

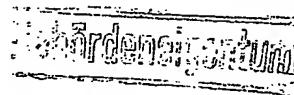
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 38 24 454 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 38 24 454.3
⑯ Anmeldetag: 19. 7. 88
⑯ Offenlegungstag: 4. 1. 90

⑯ Int. Cl. 5:
C 09 B 17/00

C 08 K 5/29
C 09 B 57/04
C 09 B 57/06
C 09 D 17/00
// C09B 67/20
(C08J 3/20,
C08K 5:29,5:22,5:15)



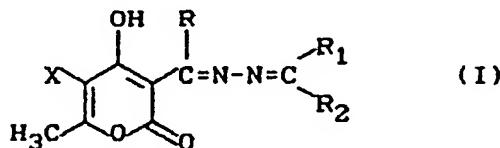
⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯
02.07.88 DE 38 22 491.7

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Rolf, Meinhard, Dr.; Kaletta, Bernd, Dr., 5090
Leverkusen, DE

⑯ Metallkomplex-Pigmente

Metallkomplexe von Azinen der Formel



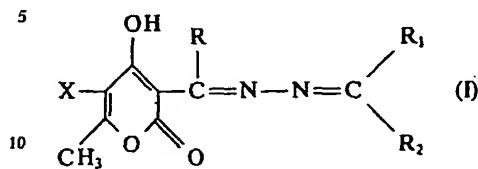
in der
X Wasserstoff oder Halogen,
R Wasserstoff oder einen organischen Rest,
R₁ Wasserstoff oder einen organischen Rest,
R₂ einen organischen Rest bedeuten, wobei R₁ und R₂ auch
zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen carbo-
oder heterocyclischen Ring oder ein carbo- oder heterocy-
clisches Ringsystem, wobei die genannten Ringe und Rings-
systeme substituiert sein können, bilden können, und einer
der Reste R₁, R₂ oder R₁, R₂ zusammen eine zur Metallsalzbil-
dung befähigte Gruppe enthalten, sowie Verfahren zum
Pigmentieren unter Verwendung dieser Metallkomplexe.

DE 38 24 454 A 1

DE 38 24 454 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Metallkomplexe von Azinen der Formel



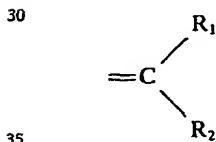
Verfahren zu ihrer Herstellung und Verfahren zum Pigmentieren.

In der Formel (I) bedeuten

15 X Wasserstoff oder Halogen,
R Wasserstoff oder einen organischen Rest,
R₁ Wasserstoff oder einen organischen Rest,
R₂ einen organischen Rest, wobei R₁ und R₂ auch zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen carbo- oder heterocyclischen Ring oder ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem, wobei die genannten Ringe und
20 Ringsysteme substituiert sein können, bilden können, und einer der Reste R₁, R₂ oder R₁, R₂ zusammen eine zur Metallsalzbildung befähigte Gruppe enthalten.

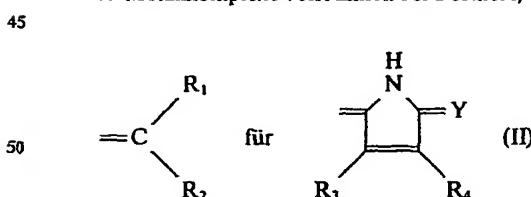
Metallkomplexe, die eines der folgenden Strukturmerkmale aufweisen, sind bevorzugt:

25 1. Metallkomplexe mit zweiwertigen Metallen, z. B. Zn, Cd, Mn, Co, Fe und insbesondere Ni und Cu.
2. 1 : 1-Metallkomplexe.
3. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der X = H.
4. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der R = H, CH₃.
5. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der



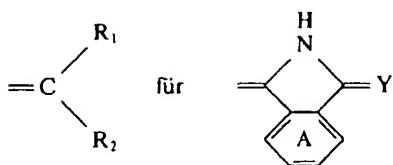
für den Rest eines 5- oder 6gliedrigen Ringes, der 1 oder 2 Heteroatome aus der Reihe N, O, S enthält, substituiert sein kann und eine zur Metallsalzbildung befähigte Gruppe aufweist, und an den ein gegebenenfalls substituierter carbo- oder ein gegebenenfalls substituierter heterocyclischer Ring, z. B. ein Benzo- oder Cyclohexylen-Rest oder der Rest eines 1 oder 2 Heteroatome aus der Reihe N, O, S enthaltenden Ringes ankondensiert sein kann, steht.

40 6. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der die zur Metallsalzbildung befähigte Gruppe in R₁ bzw. R₂ in 2-Stellung zur 1ständigen Azingruppierung steht.
7. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der



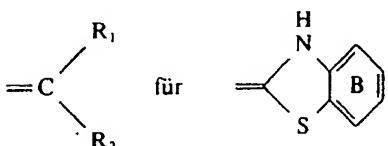
steht, wobei

55 Y für den zweiwertigen Rest einer Verbindung mit zwei austauschbaren Wasserstoffatomen an einem C- oder N-Atom, insbesondere den zweiwertigen Rest einer methylenaktiven Verbindung, eines Amins, Hydrazins, Hydrazids oder Hydrazons steht und
R₃, R₄ H oder organische Reste bezeichnen, wobei R₃ und R₄ auch zusammen einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring oder ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem, wobei die genannten Ringe und Ringsysteme substituiert sein können, bilden können, bezeichnen.
60 8. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der



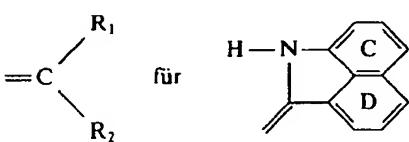
5

steht, wobei Y die zu Formel II angegebene Bedeutung hat und der Ring A 1–4 Substituenten tragen kann.
9. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der



10

steht, wobei der mit B bezeichnete Ring 1–4 Substituenten tragen kann.
10. Metallkomplexe von Azinen der Formel I, in der



15

steht, wobei die mit C und D bezeichneten Ringe 1–6 Substituenten aufweisen können.

20

Die Kombination verschiedener dieser Strukturmerkmale führt zu besonders bevorzugten Metallkomplexen. Beispiele sind folgende Kombinationen:

1.2.; 1.3.; 1.4.; 1.5.; 1.6.; 1.7.; 1.8.; 1.9.; 2.3.; 2.4.; 2.5.; 2.6.; 2.7.; 2.8.; 2.9.; 3.4.; 3.5.; 3.6.; 3.7.; 3.8.; 3.9.; 4.5.; 4.6.; 4.7.; 4.8.; 4.9.;
1.2.3.; 1.2.4.; 1.2.5.; 1.2.6.; 1.3.4.; 1.3.5.; 1.3.6.; 1.4.5.; 1.4.6.; 1.5.6.; 2.3.4.; 2.3.5.; 2.3.6.; 2.4.5.; 2.4.6.; 2.5.6.; 3.4.5.; 3.4.6.; 3.5.6.;
1.2.7.; 1.3.7.; 1.4.7.; 1.6.7.; 2.3.7.; 2.4.7.; 2.6.7.; 3.4.7.; 3.6.7.; 1.2.8.; 1.3.8.; 1.4.8.; 1.6.8.; 2.3.8.; 2.4.8.; 2.6.8.; 3.4.8.; 3.6.8.; 1.2.9.;
1.3.9.; 1.4.9.; 1.6.9.; 2.3.9.; 2.4.9.; 2.6.9.; 3.4.9.; 3.6.9.; 1.2.10.; 1.3.10.; 1.4.10.; 1.6.10.; 2.3.10.; 2.4.10.; 2.6.10.; 3.4.10.; 3.6.10.
sowie Kombinationen aus vier, fünf oder sechs der Strukturmerkmale

30

1., 2., 3., 4., 5., 6.;

35

1., 2., 3., 4., 6., 7.;

1., 2., 3., 4., 6., 8.;

40

1., 2., 3., 4., 6., 9. und

1., 2., 3., 4., 6., 10.

Bei den organischen Resten R, R₁, R₂, R₃, R₄ handelt es sich vorzugsweise um Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder heterocyclische Reste, wobei die aufgeführten Reste substituiert sein können.

45

Alkyl steht insbesondere für C₁–C₆-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, i- und t-Butyl.

Cycloalkyl steht insbesondere für mono-, bi- und tricyclisches Cycloalkyl mit 3–10, insbesondere 3, 5 oder 6 C-Atomen. Beispielhaft seien genannt: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl, Bicyclo[2.2.2]octyl, Adamantyl.

50

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl und Naphthyl.

Aralkyl steht vorzugsweise für Phenyl-C₁–C₄-alkyl und Naphthyl-C₁–C₄-alkyl, z. B. Benzyl und Phenethyl.

55

Heterocyclische Reste sind insbesondere heteroparaffinische, heteroaromatische und heteroolefinische 5- bis 7gliedrige, vorzugsweise 5- oder 6gliedrige Ringe mit vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen. Als Heteroatome stehen Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff. Als Beispiele seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Furyl, Thiophenyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, 1,2,3- und 1,2,4-Triazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, 1,2,3-, 1,3,4-, 1,2,4- und 1,2,5-Oxadiazolyl, Azepinyl, Pyrrolyl, Isopyrrolyl, Pyridyl, Piperazinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, 1,3,5-, 1,2,4- und 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-, 1,3,2-, 1,3,6- und 1,2,6-Oxazinyl, Oxepinyl, Thiepinyl und 1,2,4-Diazepinyl genannt.

55

Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und heterocyclischen Reste R, R₁, R₂, R₃, R₄ sowie die Ringe A, B, C und D und die durch R₁ und R₂ zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom gebildeten carbo- oder heterocyclischen Ringe oder carbo- oder heterocyclischen Ringsysteme können z. B. durch Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere

60

65

Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methyl-ethyl-amino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy; Sulfo ($-SO_3H$); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl substituiert sein.

Bei der in R₁ und/oder R₂ vorliegenden, zur Metallsalzbildung befähigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um $-OH$, $-SH$, $-NH$, $-COOH$ oder $-SO_3H$.

Halogen steht insbesondere für F, Cl, Br.

Der Rest X in den Formeln (II) und (III) kann z. B. abgeleitet sein von einer methylenaktiven Verbindung der Formel (IV)



wobei

R⁶ folgende Bedeutung besitzt:

Cyan; C₁—C₆-Alkoxy carbonyl; C₁—C₆-Alkyl carbonyl, insbesondere Acetyl; gegebenenfalls substituiertes Benzoyl; gegebenenfalls substituiertes Phenoxy carbonyl; gegebenenfalls substituiertes Phenyl.

Als Substituenten in Benzoyl, Phenoxy carbonyl und Phenyl kommen 1—4 Substituenten aus der Reihe Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Acetyl amino, gegebenenfalls durch Chlor oder Nitro substituiertes Benzoyl amino, Carbamoyl, N-Methyl carbamoyl, gegebenenfalls durch Chlor oder Nitro substituiertes N-Phenyl carbamoyl, Phthalimidyl oder Tetrachlorphthalimidyl in Frage.

R⁶ kann weiterhin für einen heterocyclischen Rest der Formel (V)

25

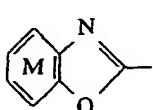


30

stehen, in der

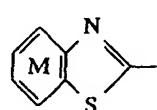
A für die restlichen Glieder eines gegebenenfalls weiteren Heteroatome enthaltenden und gegebenenfalls anellierten 5- oder 6gliedrigen Ring steht. Beispiele für heterocyclische Reste R⁶ sind

35



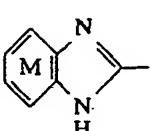
40

(VI)



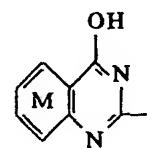
(VII)

45



50

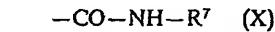
(VIII)



(IX)

Die mit M bezeichneten Ringe in den Formeln (VI) bis (IX) können substituiert sein, z. B. durch Halogen, vorzugsweise Chlor und Brom; Nitro; C₁—C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl; C₁—C₆-Alkoxy, vorzugsweise Methyl und Ethoxy.

Bevorzugt steht R⁶ für einen Carbamoylrest der Formel (X)



60

in der

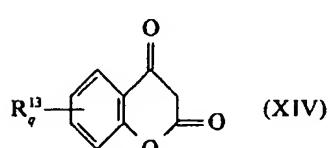
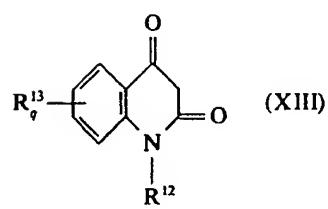
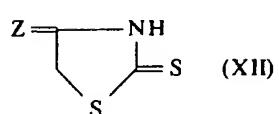
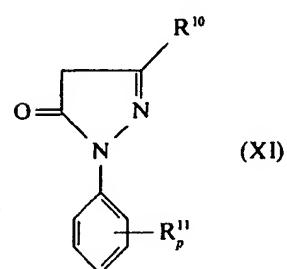
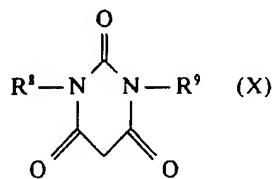
R⁷ Wasserstoff; C₁—C₄-Alkyl, insbesondere Methyl; gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl oder einen Rest der Formeln (VI) bis (IX) bedeutet.

Als Substituenten der Phenyl- oder Naphthylreste kommen 1—5 Substituenten der Reihe Halogen, insbesondere Chlor oder Brom; Nitro; C₁—C₆-Alkyl, insbesondere Methyl; C₁—C₆-Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy; Carbamoyl; N-Alkyl carbamoyl, insbesondere N-Methyl carbamoyl; N-Phenyl carbamoyl, wobei Phenyl substituiert sein kann, z. B. durch Chlor, Brom, Nitro, Fluor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Phthalimidyl, Tetrachlorphthalimidyl, C₁—C₄-Acylamino, gegebenenfalls weiterversubstituiertes Benzoyl amino oder einen Rest

der Formeln (VI) bis (IX); C₁—C₄-Acylamino, insbesondere Acetylarnino und Formamido; Phthalimidyl; Tetrachlorphthalimidyl; Aroylamino, insbesondere Benzoylamino, wobei Benzoylamino im Phenylring weitersubstituiert sein kann, beispielsweise durch Chlor, Brom, Nitro, Fluor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Phthalimidyl, Tetrachlorphthalimidyl, C₁—C₄-Acylamino, gegebenenfalls weitersubstituiertes Benzoylamino oder einen Rest der Formeln (VI) bis (IX); C₁—C₄-Alkylsulfoxyl, insbesondere Methylsulfonyl in Frage.

5

Der Rest Y in den Formeln (II) und (III) kann weiterhin abgeleitet sein von methylenaktiven cyclischen Verbindungen, beispielsweise der folgenden Formeln:



In den Formeln (X) bis (XIV) bezeichnen z. B.

R⁸, R⁹ Wasserstoff, C₁—C₆-Alkyl; gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor und Brom, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl; und α - und β -Naphthyl;

55

R¹⁰ C₁—C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl; Amino; C₁—C₆-Alkylcarbonyl; Carbamoyl, C₁—C₆-Alkoxy carbonyl; R¹¹ C₁—C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl; Halogen, vorzugsweise Chlor, Nitro;

p 0, 1 oder 2;

60

Z 0 oder S;

R¹² Wasserstoff oder C₁—C₆-Alkyl, vorzugsweise Methyl;

R¹³ Halogen, vorzugsweise Chlor; Nitro;

q 0, 1, 2, 3 oder 4.

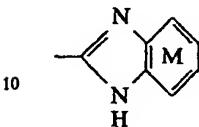
Steht Y in den Formeln (II) und (III) für den Rest eines Amins, so handelt es sich vorzugsweise um ein Amin der Formel (XV)

65

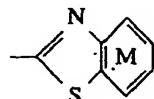
R¹⁴—NH₂ (XV)

in der

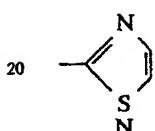
R^{14} für einen gegebenenfalls maximal 3fach durch Halogen, wie Chlor und Brom, Nitro, Cyan, Carbamoyl, Trifluormethyl, Phthalimidyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetylarnino, Benzoylarnino, das seinerseits durch Chlor, C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Nitro weitersubstituiert sein kann, substituierten 5 Phenylrest, α -oder β -Naphthyl oder einen Rest der Formeln



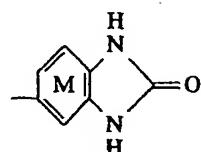
(XVI)



(XVII)



(XVIII)



(XIX)

steht, wobei

 M die oben angegebene Bedeutung hat.

Geeignete Hydrazinreste Y in den Formeln (II) und (III) leiten sich vorzugsweise von Hydrazinen der Formel 30 (XX)



ab, in der

35 R^{14} die oben angegebene Bedeutung hat. Y in den Formeln (II) und (III) steht weiterhin für ein Hydrazid der Formel (XXI)

40 in der

R^{15} C_1-C_6 -Alkyl; einen Arylrest, z. B. gegebenenfalls durch Halogen wie Chlor, Brom, Nitro, Cyan, Carbamoyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetylarnino, Benzoylarnino, Phthalimidyl substituiertes Phenyl oder einen Hetarylrest z. B. der Formeln (VI) bis (IX) bezeichnet.

Schließlich kann sich Y von einem Hydrazon der Formel (XXII)

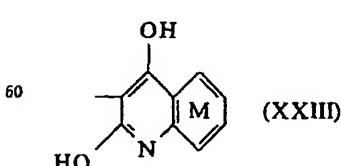
45



50 ableiten, in der

 R^{16} vorzugsweise für Wasserstoff oder C_1-C_6 -Alkyl und

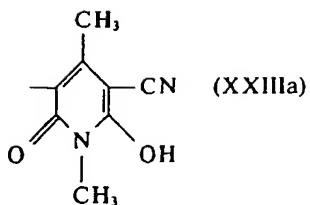
R^{17} vorzugsweise für gegebenenfalls durch Chlor, Nitro, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonylamino, vorzugsweise Acetylarnino, C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, vorzugsweise Acetyl, Phthalimidyl, Cyan, Carbamoyl oder Trifluor-55 methyl substituiertes Phenyl oder einen heterocyclischen Rest der Formel (XXIII)



(XXIII)

65 in der

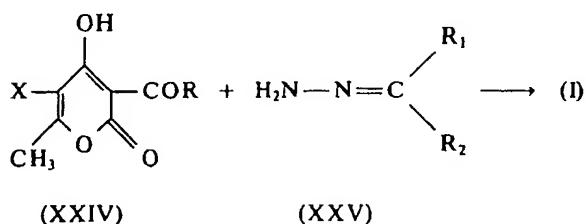
 M die oben angegebene Bedeutung hat, oder einen Rest der Formel (XXIIIa)



5

stehen

Die Herstellung der erfahrungsgemäßen Metallkomplexe kann nach mehreren Verfahren erfolgen:

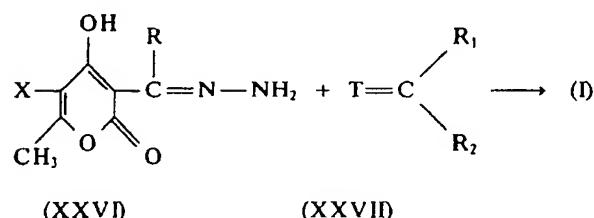


16

20

A. Kondensation von Verbindungen der Formel (XXIV) mit Hydrazonen (XXV) ergibt die Liganden (I), die dann mit Metallen weiter zu Metallkomplexen umgesetzt werden können.

B. Die Liganden der Formel (I) sind ebenso durch Umsetzung der Hydrazone (XVI) mit Verbindungen der Formel (XXXVII) zugänglich.



20

35

In den Formeln (XXIV) bis (XXVII) haben R, R¹, R² und X die obengenannte Bedeutung und T in Formel (XXVII) steht für O oder NZ, wobei Z gegebenenfalls substituiertes Phenyl bezeichnet.

40

C. Weiterhin können die Liganden (**I**) aus den Verbindungen (**XXIV**) und (**XXVII**) durch Umsetzung mit Hydrazin hergestellt werden, wobei die entstehenden Hydrazone (**XXV**) und/oder (**XXVI**) *in situ* weiterkondensiert werden.

Die Reaktionen werden zweckmäßig in einem organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Zusatz einer Säure, bei Temperaturen von 0° bis 150°C bevorzugt zwischen 20° und 150°C durchgeführt.

六

Eignete organische Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Amylalkohol oder Glykolmonoalkylether; Aromaten wie Chlorbenzol, Nitrobenzol, Toluol; amidische Lösungsmittel wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon; oder Säuren wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Geeignete Säuren sind anorganische wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure bzw. organische wie Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Oxalsäure, Benzolsulfonsäure oder p-Toluolsulfosäure.

Zur Herstellung der Metallkomplexe aus den Azinen der Formel (I) kann man einerseits den Liganden isolieren und ihn separat mit Metallsalzen komplexieren. Diese Reaktion führt man beispielsweise in einem der obengenannten Lösungsmittel oder in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz der üblichen Dispergiermittel, bei Temperaturen zwischen 50° und 150°C durch.

Als Metallsalze kommen vorzugsweise Acetat, Formiat, Chlorid und Sulfat in Frage.

Daneben kann man den Liganden nach seiner Synthese ohne Isolierung unter den obengenannten Bedingungen direkt mit dem Metallsalz zum Komplex umsetzen.

Schließlich besteht die Möglichkeit, während der Ligandsynthese nach den Verfahren, A, B oder C bereits in Gegenwart des Metalls zu arbeiten.

Die Metallkomplexe von Azinen der Formel (I) treten zum Teil in mehreren Kristallmodifikatoren auf, die durch Tempern bei höheren Temperaturen oder durch Formierungsprozesse erhalten werden können.

So können sie zur Herstellung von sehr echt pigmentierten Systemen, wie Mischungen mit anderen Stoffen, Zubereitungen, Anstrichmitteln, Druckfarben, gefärbtem Papier und gefärbten makromolekularen Stoffen verwendet werden. Unter Mischungen mit anderen Stoffen können z. B. solche mit anorganischen Weißpigmenten wie Titandioxid (Rutil) verstanden werden. Zubereitungen sind z. B. Fluschnästen mit organischen Flüssigkeiten

und gegebenenfalls Konservierungsmitteln. Die Bezeichnung Anstrichmittel steht z. B. für physikalisch oder oxidativ trocknende Lacke, Einbrennlacke, Reaktionslacke, Zweikomponentenlacke, Dispersionsfarben für witterfeste Überzüge und Leimfarben. Unter Druckfarben sind solche für den Papier-, Textil- und Blechdruck zu verstehen. Insbesondere eignen sich die neuen Pigmente zum Pigmentieren von makromolekularen organischen Stoffen.

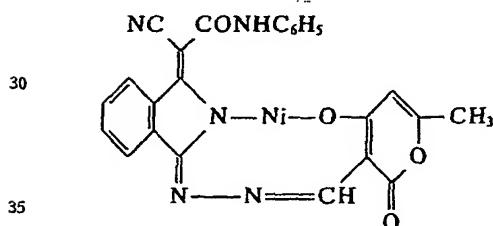
5 Die makromolekularen Stoffe können natürlichen Ursprungs sein wie Kautschuk, durch chemische Modifikation erhalten werden wie Acetylcellulose, Cellulosebutyrat oder Viskose oder synthetisch erzeugt werden wie Polymerisate, Polyadditionsprodukte und Polykondensate. Genannt seien plastische Massen wie Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyolefine, z. B. Polyethylen oder Polyamide, Superpolyamide, Polymerisate und Mischpolymerisate aus Acrylestern oder Methacrylestern, Acrylamid, Butadien, Styrol sowie 10 Polyurethane und Polycarbonate. Die mit den beanspruchten Pigmenten pigmentierten Stoffe können in beliebiger Form vorliegen.

Wegen ihrer hohen Transparenz und Wetterechtheit eignen sich die erfundungsgemäßen Pigmente besonders zum Einsatz in Automobiläcken, insbesondere für Metalliclackierungen.

15 Die erfundungsgemäßen Pigmente sind ausgezeichnet wasserecht, ölecht, säureecht, kalkecht, alkaliecht, lösungsmittelecht, überlackierecht, überspritzerecht, sublimierecht, hitzebeständig, vulkanisierbeständig, sehr ergiebig, in plastischen Massen gut verarbeitbar und insbesondere ausgezeichnet witter-, licht- und migrationsecht.

Beispiel 1

20 a) In 100 ml Dimethylformamid werden 5,2 g 1-Hydrazino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-isoindolenin und 4 g 3-Aminomethylen-4-hydroxy-6-methylpyran-2-on (hergestellt aus 4-Hydroxy-6-methylpyran-2-on mit Orthoameisensäuretrimethylester und Anilin) gelöst und bei 70°C bis zur vollständigen Umsetzung gerührt. Dann setzt man 4,3 g Nickelacetat zu, röhrt eine Stunde bei 110°C und saugt heiß ab. Es werden 6 g (71%) des rotstichig gelben Pigments der Formel

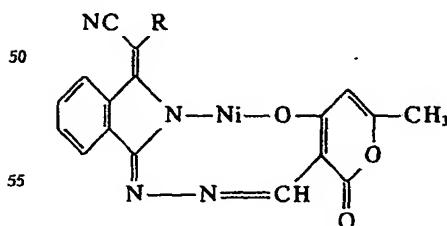


erhalten.

UV in Pyridin (λ_{max} , ϵ): 482 nm (32 000), 514 nm (24 500).

40 b) Ein Pigment derselben Struktur in ähnlicher Ausbeute und mit ähnlichen coloristischen Eigenschaften wird erhalten, wenn man in DMF equimolare Mengen 1-Amino-3-(cyano-N-phenyl-carbamoylmethylen)-isoindolenin und 4-Hydroxy-6-methyl-pyran-2-on-3-aldehydhydrazone umsetzt und anschließend mit Ni-Acetat komplexiert.

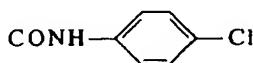
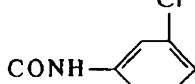
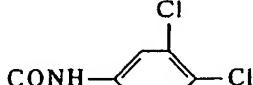
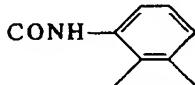
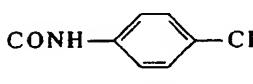
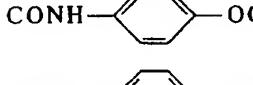
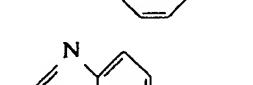
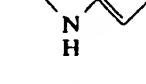
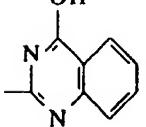
45 Nach dem in Beispiel 1a) genannten Verfahren werden bei Einsatz der entsprechenden Isoindol-Verbindungen Pigmente der Formel



mit den in der Tabelle genannten Bedeutungen für R und den zugehörigen Farbtönen erhalten.

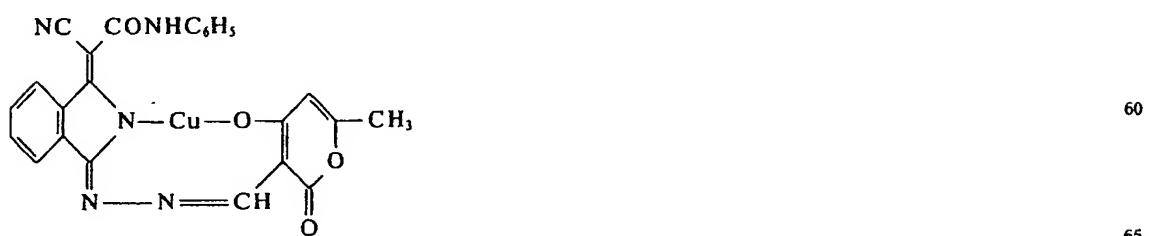
60

65

Beispiel Nr.	R	Farbton	
2	CONHCH ₃	gelb	5
3	CONHC ₂ H ₅	gelb	
4	CONH- 	gelb	10
5	CONH- 	gelb	15
6	CONH- 	gelb	20
7	CONH- 	orange	25
8	CONH- 	rotstichig gelb	30
9	CONH- 	orange	
10	CONH- 	rotstichig gelb	35
11		orange	40
12		rotstichig gelb	45
			50
	Beispiel 13		

Ersetzt man in Beispiel 1a) oder 1b) Nickelacetat durch eine entsprechende Menge Kupferacetat, gelangt man zu einem gelbbraunen Pigment der Formel

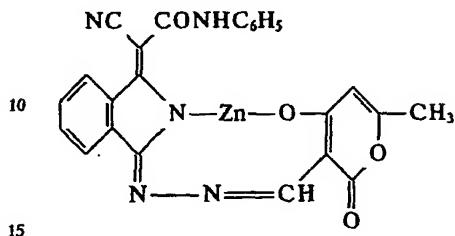
55



Beispiel 14

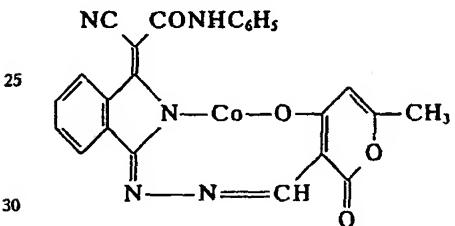
Ersetzt man in Beispiel 1a) oder 1b) Nickelacetat durch eine entsprechende Menge Zinkacetat, erhält man ein gelbes Pigment der Formel

5



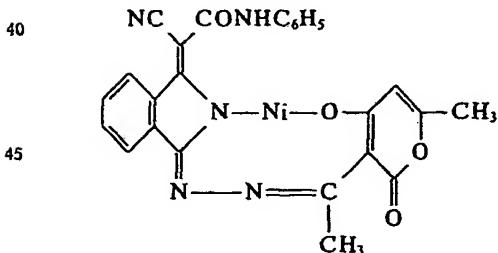
Beispiel 15

Ersetzt man in Beispiel 1a) oder 1b) Nickelacetat durch eine entsprechende Menge Kobalt(II)acetat, gelangt man zu einem braunvioletten Pigment der Formel



Beispiel 16

35 a) In 120 ml Dimethylformamid werden 7 g 1-Hydrazino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-isoindolenin und 4 g Dehydracetsäure bei 70°C umgesetzt. Dann setzt man 5,8 g Ni-Acetat zu, röhrt 1 Stunde bei 100°C und erhält nach Absaugen und Trocknen 8,2 g (70%) des Pigments der Formel



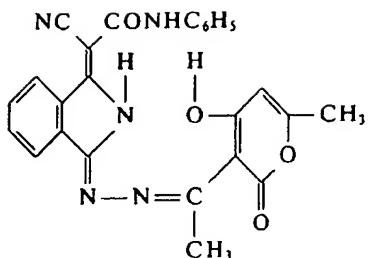
50 b) Ein Pigment derselben Struktur erhält man in ähnlicher Ausbeute und Reinheit, wenn man in DMF 1-Amino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-isoindolenin und eine equimolare Menge Dehydracetsäurehydrazone kondensiert und anschließend mit Nickelacetat komplexiert.

55 c) 6,7 g 1-Amino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-isoindolenin und 4 g Dehydracetsäure werden in 120 ml Dimethylformamid bei 0–5°C mit 1,1 ml Hydrazinhydrat versetzt und nach 1 Stunde bei 0°C während 8 Stunden bei 50°C umgesetzt. Dann werden 5,8 g Ni-Acetat zugesetzt und nach 1 Stunde bei 100°C isoliert.

60 d) Man erhält das in Beispiel 16a) genannte Pigment in Form orangefarbener Nadeln.

e) In 100 ml Dimethylformamid werden 12 g 1-Hydrazino-3-(cyano-N-phenylcarbamoylmethylen)-isoindolenin und 7 g Dehydracetsäure bei 70°C 3 Stunden gerührt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und abgesaugt. Man erhält 10 g (56%) einer Verbindung der Formel

65



5

10

Schmelzpunkt: 251°C

5 g dieser Verbindung werden in 100 ml Dimethylformamid mit 2,8 g Nickelacetat bei 110°C 1 Stunde gerührt. Man saugt bei Raumtemperatur ab, wäscht mit DMF, Methanol und Wasser und erhält nach dem Trocknen 5,1 g (90%) des Ni-Komplexes.

15

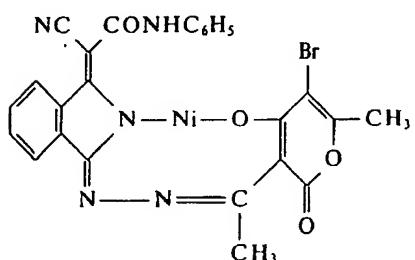
Mit ähnlichen Ergebnissen lässt sich die Komplexbildung auch in Eisessig, Ethanol, Glykolmonoethylether, Wasser unter Zusatz von 2% Monopolbrillantöl (Tensid auf Basis von sulfoniertem Ricinusöl), n-Butanol oder N-Methylpyrrolidon anstelle von Dimethylformamid durchführen.

20

Beispiel 17

Verfährt man gemäß Beispiel 16a) und verwendet 5,9 g 5-Bromdehydracetsäure anstelle von Dehydracetsäure, erhält man entsprechend ein Orangepigment der Formel

25



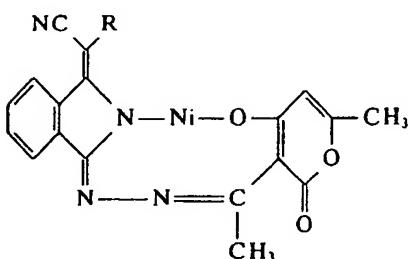
30

35

UV in Pyridin (λ_{max}, ϵ): 483 nm (28 700), 512 nm (25 000).

Verfährt man gemäß Beispiel 16a) und verwendet verschiedene substituierte Isoindole, so erhält man Pigmente der Formel

40



45

50

mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Bedeutungen für R und den genannten Farbtönen.

55

60

65

Beispiel Nr.	R	Farbton
18	<chem>CONH-c1ccc(Cl)cc1</chem>	rotstichig gelb
19	<chem>CONH-c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	orange
20	<chem>CONH-c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	orange
21	<chem>CONH-c1ccc(Cl)c(Cl)c1</chem>	orange
22	<chem>CONH-c1ccc(C)c(Cl)c1</chem>	rotorange
23	<chem>CONH-c1ccc(C)c1</chem>	rot
24	<chem>CONH-c1ccc(OCC)cc1</chem>	rot
25	<chem>CONH-c1ccc(NC(=O)C)c1</chem>	blaustichig rot
26	<chem>CONH-c1ccc(NC(=O)N)cc1</chem>	gelbbraun
27	<chem>CONH-c1ccc(NC(=O)OC6H5)cc1</chem>	rot
28	<chem>CONH-c1ccc(Cl)c(C)c1</chem>	gelbstichig rot
29	<chem>CONH-c1ccc(NC(=O)C)c(C)c1</chem>	rot
30	<chem>CONH-c1ccc2ccccc2c1</chem>	orange
31	<chem>CONH-c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>	gelb
32	<chem>CONH-c1ccc(C#N)cc1</chem>	gelb

Beispiel Nr.	R	Farbton	
33		gelb	5
34		rot	10
35		rot	15
36	CN	gelb	20
37	COOCH ₃	gelb	25

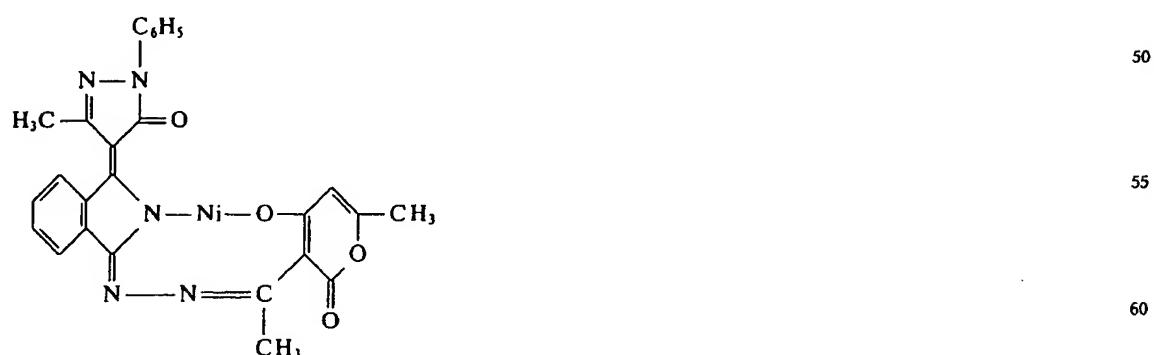
Beispiel 38

In 120 ml DMF gibt man 10 g eines Isoindolhydrazons der Formel



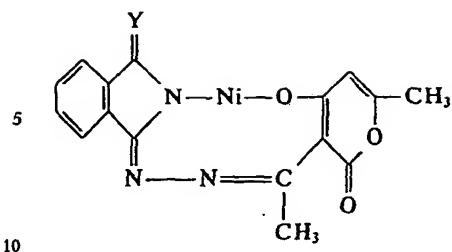
und 5,3 g Dehydracetsäure. Man röhrt bei 70°C bis zur vollständigen Umsetzung, setzt dann 7,8 g Nickelacetat zu und komplexiert bei 110°C. Nach Absaugen und Trocknen erhält man so ein blaustichig rotes Pigment der Formel

45



Nach dem in Beispiel 38 genannten Verfahren erhält man bei Einsatz entsprechend substituierter Ausgangsmaterialien Pigmente der Struktur

65



mit den in der folgenden Tabelle genannten Bedeutungen von Y und den genannten Farbtönen.

15

20

25

30

35

40

45

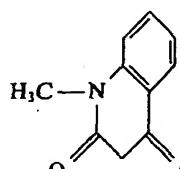
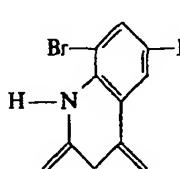
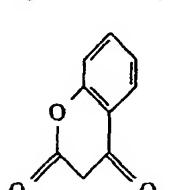
50

55

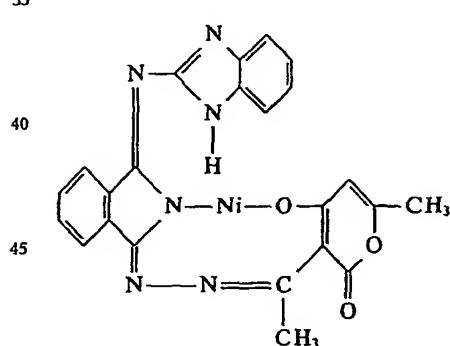
60

65

Beispiel Nr.	Y	Farbton
39		rot
40		blaustichigrot
41		rot
42		rot
43		braungelb
44		braungelb
45		grauviolett
46		orange

Beispiel Nr.	Y	Farbton
5		
10	47	
15	48	
20	49	
25		gelb
30		Beispiel 50

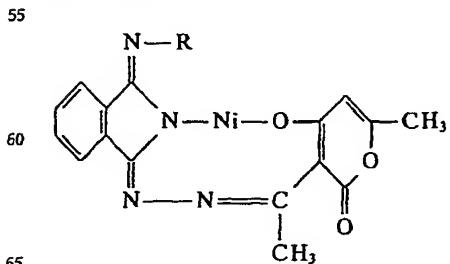
In 100 ml DMF werden 6 g Dehydracetsäurehydrazone mit 9,4 g 1-Amino-3-benzimidazolylimino-isoindolenin bei 70°C umgesetzt, mit 8,9 g Nickelacetat versetzt und 1 Stunde bei 120°C gerührt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 6,9 g (43%) des rotstichig gelben Pigmentes der Formel



Nickel-Analyse 12,2% (ber. 12,16%)

UV in Pyridin (λ_{max} ϵ): 341 nm (23 500), 440 nm (18 500).

Nach dem Verfahren des Beispiels 50 erhält man bei Einsatz entsprechend substituierter Isoindole Pigmente der Struktur



mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Bedeutungen für R und den zugehörigen Farbtönen.

Beispiel Nr.	R	Farbton	
51		gelb	5
52		gelb	10
53		gelb	15
54		gelb	20
55		gelb	25
56		gelb	30
57		rot	35
			40
			45

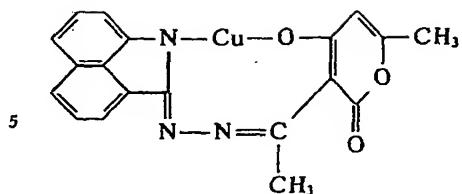
Beispiel 58

20 g Naphtholactamhydrazone und 18 g Dehydracetsäure werden in 200 ml Eisessig 90 Minuten gekocht. Nach 50 Absaugen, Waschen mit Ethanol und Trocknen wird eine Verbindung der Struktur



erhalten.

6,6 g dieser Verbindung werden mit 4,0 g Kupferacetat in 100 ml DMF 2 Stunden bei 80°C, dann 2 Stunden bei 140°C gerührt. Es wird heiß isoliert, und man erhält nach Waschen und Trocknen ein blauviolettes Pigment der Struktur 65

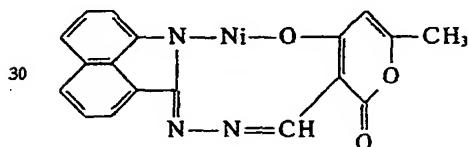


10 UV in N-Methylpyrrolidon (λ_{max}): 558 nm und 613 nm.
Verfährt man nach Beispiel 58 und setzt anstelle von Kupferacetat die Acetate der in der folgenden Tabelle genannten Metalle ein, erhält man entsprechende Pigmente mit den genannten Farbtönen.

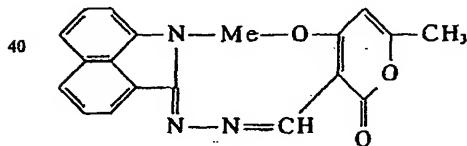
	Beispiel Nr.	Metall	Farbton
	59	Zn	rot
20	60	Ni	grauviolett
	61	Co(II)	grauviolett

Beispiel 62

Verfährt man gemäß Beispiel 59 und ersetzt Dehydracetsäure durch eine äquivalente Menge 3-Anilino-methylen-4-hydroxy-6-methylpyran-2-on, kommt man zu einem orangebraunen Nickelkomplex der Formel



35 Gemäß Beispiel 62 erhält man bei Ersatz von Nickelacetat durch die Acetate der in der folgenden Tabelle genannten Metalle Pigmente der Struktur

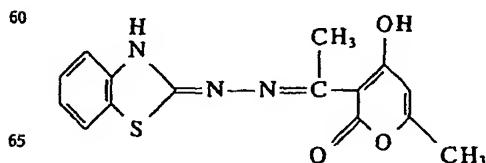


45 mit den in der Tabelle genannten Farbtönen.

	Beispiel Nr.	Metall	Farbton
50	63	Co	blauviolett
	64	Cu	braun
	65	Zn	orangerot

Beispiel 66

33 g 2-Hydrazinobenzthiazol und 33,6 g Dehydracetsäure werden in 250 ml Eisessig 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach kaltem Absaugen und Waschen mit Ethanol erhält man eine Verbindung der Struktur



9,5 g dieser Verbindung werden mit 6,0 g Kupferacetat in 100 ml Dimethylformamid 2 Stunden bei 120°C

gerührt. Es wird heiß abgesaugt und mit DMF und Ethanol gewaschen. Man erhält so den Kupferkomplex der obengenannten Verbindung als graubraunes Pulver.

Beispiel 67 (Anwendungsbeispiel)

8 g feingemahlenes Pulver gemäß Beispiel 16a) werden in 92 g eines Einbrennlackes folgender Zusammensetzung dispergiert:

33% Alkydharz
15% Melaminharz
5% Glykolmonomethylether
34% Xylool
13% Butanol

Als Alkydharze kommen Produkte auf Basis synthetischer und pflanzlicher Fettsäure wie Kokosöl, Rizinusöl, Rizinenöl, Leinöl u. a. in Frage. Anstelle von Melaminharzen können Harnstoffharze verwendet werden.

Nach erfolgter Dispergierung wird der pigmentierte Lack auf Papier-, Glas-, Kunststoff- oder Metall-Folien aufgetragen und 30 Minuten bei 130°C eingebrannt. Die Lackierungen besitzen sehr gute Licht- und Wetterbeständigkeit sowie gute Überlackierechtheit.

Beispiel 68 (Anwendungsbeispiel)

0,2 g Pigment nach Beispiel 16a) werden mit 100 g Polyethylen-, Polypropylen- oder Polystyrolgranulat gemischt. Die Mischung kann entweder bei 220 bis 280°C direkt in einer Spritzgußmaschine verspritzt oder in einer Strangpresse zu gefärbten Stäben bzw. auf dem Mischwalzwerk zu gefärbten Fellen verarbeitet werden. Die Stäbe bzw. Fett werden gegebenenfalls granuliert und in einer Spritzgußmaschine verspritzt.

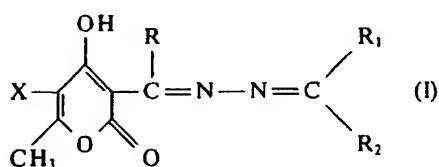
Die orangefarbenen Formlinge besitzen sehr gute Licht- und Migrationsechtheit. In ähnlicher Weise können bei 280–300°C, gegebenenfalls unter Stickstoffatmosphäre, synthetische Polyamide aus Caprolactam oder Adipinsäure und Hexamethylendiamin oder die Kondensate aus Terephthalsäure und Ethylenglykol gefärbt werden.

Beispiel 69 (Anwendungsbeispiel)

Mit einer Druckfarbe, hergestellt durch Anreiben von 35 g Pigment nach Beispiel 16a) und 65 g Leinöl und Zugabe von 1 g Siccativ (Co-Naphthenat, 50%ig in Testbenzin) werden orangefarbene Offset-Drucke hoher Brillanz und Farbstärke und sehr gute Licht- und Lackierechtheiten erhalten. Verwendung dieser Druckfarbe in Buch-, Licht-, Stein- oder Stahlstichdruck führt zu orangefarbenen Drucken ähnlicher Echtheiten. Verwendet man das Pigment zur Färbung von Blechdruck- oder niedrigviskosen Tiefdrucken oder Drucktinten, erhält man orangefarbene Drucke ähnlicher Echtheiten.

Patentansprüche

1. Metallkomplexe von Azinen der Formel



in der

X Wasserstoff oder Halogen,

R Wasserstoff oder einen organischen Rest,

R₁ Wasserstoff oder einen organischen Rest,

R₂ einen organischen Rest, wobei R₁ und R₂ auch zusammen mit dem sie verbindenden C-Atom einen carbo- oder heterocyclischen Ring oder ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem, wobei die genannten Ringe und Ringsysteme substituiert sein können, bilden können, und einer der Reste R₁, R₂ oder R₁, R₂ zusammen eine zur Metallsalzbildung befähigte Gruppe enthalten, bedeuten.

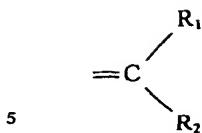
2. Zn-, Cd-, Mn-, Co-, Fe-Komplexe gemäß Anspruch 1.

3. Ni- und Cu-Komplexe gemäß Anspruch 1.

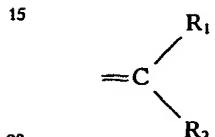
4. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1–3, bei denen X in Formel I für H steht.

5. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1–4, bei denen R in Formel I für H oder CH₃ steht.

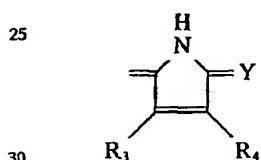
6. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1–5, bei denen



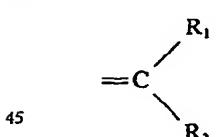
in Formel I für den Rest eines 5- oder 6gliedrigen Ringes, der 1 oder 2 Heteroatome aus der Reihe N, O, S enthält, substituiert sein kann und zur Metallsalzbildung befähigte Gruppe aufweist, und an den ein gegebenenfalls substituierter carbo- oder ein gegebenenfalls substituierter heterocyclischer Ring, z. B. ein Benzo- oder Cyclohexyen-Rest oder der Rest eines 1 oder 2 Heteroatome aus der Reihe N, O, S enthaltenden Ringes ankondensiert sein kann, steht.
10
15
20
7. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1—5, bei denen



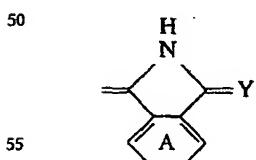
in Formel I für



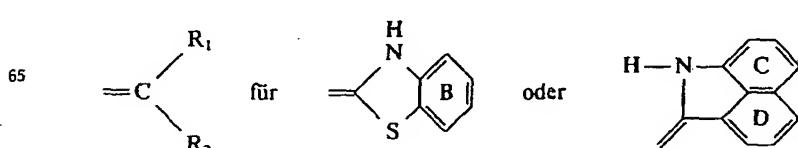
30
35
steht, wobei Y für den zweiwertigen Rest einer Verbindung mit zwei austauschbaren Wasserstoffatomen an einem C- oder N-Atom, insbesondere den zweiwertigen Rest einer methylenaktiven Verbindung, eines Amins, Hydrazins, Hydrazids oder Hydrazons steht, und R₃, R₄ H oder organische Reste bezeichnen, wobei R₁ und R₂ auch zusammen einen ankondensierten carbo- oder heterocyclischen Ring oder ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem, wobei die genannten Ringe und Ringsysteme substituiert sein können, bilden können.
40
8. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1—5, bei denen



in Formel I für



55
60
steht, wobei Y für den zweiwertigen Rest einer Verbindung mit zwei austauschbaren Wasserstoffatomen an einem C- oder N-Atom, insbesondere den zweiwertigen Rest einer methylenaktiven Verbindung, eines Amins, Hydrazins, Hydrazids oder Hydrazons, steht und der Ring A 1—4 Substituenten tragen kann.
9. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1—5, bei denen



steht, wobei die mit B, C und D bezeichneten Ringe substituiert sein können.

10. Verfahren zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material, dadurch gekennzeichnet,
daß man Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1—9 verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -